

专论与综述

## PVC 涂层膜材料老化研究进展

闫永生<sup>1</sup> 杨旭东<sup>1,2</sup> 丁 辛<sup>1</sup> 胡 淳<sup>3</sup>

(1 东华大学,上海 201620; 2 东华大学 产业用纺织品教育部工程研究中心,上海 201620;

3 上海申达科宝新材料有限公司,上海 200122)

**摘 要:** 介绍了 PVC 涂层膜材料的光氧老化机理;系统地介绍了人工加速老化试验和自然老化试验方法及参照的国内外标准,并对材料老化后的测试方法做了介绍;最后分析了 PVC 膜材料在人工加速老化试验和自然老化试验下的相关性的研究现状及存在的问题。

**关键词:** PVC 涂层膜材料 光氧老化 人工加速老化试验 相关性 互易定律

**中图分类号:** TB332

### Progress of Study on the Aging of PVC-Coated Membrane Material

YAN Yong-sheng<sup>1</sup>, YANG Xu-dong<sup>1,2</sup>, DING Xin<sup>1</sup>, HU Chun<sup>3</sup>

(1 Donghua University, Shanghai 201620, China; 2 Engineering Research Center of Technical Textiles,

Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;

3 Shanghai Shenda Kobond New Materials Co. Ltd., Shanghai 200122, China)

**Abstract:** The photo-oxidation mechanisms of PVC-coated membrane material is briefly explained. Both artificial accelerated and outdoor exposure tests on PVC-coated membrane material and standards related to PVC-coated membrane material as well as some testing methods after aging are introduced systematically. Finally the research of status quo and existing problems of the correlation between results from artificial accelerated ageing and that from outdoor ageing of PVC-coated membrane material are analyzed.

**Key words:** PVC-coated membrane material, photo-oxidation, artificial accelerated ageing test, correlation, reciprocity law

涂层膜材料是以高强纤维织物为骨架材料,表面涂覆高性能涂层材料的新一代柔性纺织复合材料,是继砖石、木材、钢材、混凝土和玻璃之后的又一种建筑材料,被誉为建筑界的“第六代建筑材料”<sup>[1]</sup>。现已被广泛应用于体育建筑、商场、展览中心、交通服务设施等大跨度建筑中<sup>[2]</sup>。目前,膜结构主要采用以下三种材料:a) PVC(聚氯乙烯)涂层聚酯纤维膜材,如大多数体育场看台等,大阪万国博览会中的美国展览馆是世界上第一个大跨度的膜结构,

而且首次采用了聚氯乙烯(PVC)涂层的玻璃纤维织物;b) PTFE(聚四氟乙烯)涂层玻璃纤维,如国家体育场“鸟巢”;c) ETFE(乙烯-四氟乙烯聚合物)膜材,如国家游泳中心“水立方”<sup>[3]</sup>。由于膜材料大都在室外使用,这样就不可避免地接触到光照、水分、热、空气等,而这些因素都会导致膜材料老化,最终影响膜材料的使用寿命。因此,对膜材料老化性能的研究越来越显得尤为重要。

## 1 老化机理

膜材料在受到热、光、辐射、湿、氧及机械外力等作用下会发生老化, PVC 涂层膜材料的老化包括涂层材料 PVC 的老化和基层织物的老化两方面。

### 1.1 PVC 薄膜的老化

影响 PVC 膜材料老化的因素有很多, 归纳起来分为内因和外因两方面<sup>[4, 5]</sup>。内因: PVC 本身分子结构的弱点是影响其耐候性的主要内因。“头头”、“尾尾”的不规则连接方式以及双键、支链等, 另外, 引发剂、杂质等的存在也会影响 PVC 的分子结构和纯度。“头头”、“尾尾”的不规则连接方式导致 PVC 的热稳定性较差, 容易脱出 HCl。双键的存在尤其是分子链末端形成的不饱和双键, 容易氧化、断裂。外因: 影响 PVC 异型材耐候性的外因是指外界的环境因素, 主要包括能量因素, 如光(波长、强度)、放射线、热、作用力和电等能量; 环境因素如空气、活性气体和氧、臭氧、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>、HCl 等, 水、洗涤剂、有机溶剂、工业有害气体、微生物的危害等。从 PVC 老化的主要机理看, 光、温度、水产生的老化是影响 PVC 耐候性的主要因素。

#### 1.1.1 光氧化

PVC 材料中或多或少的含有一些其他杂质, 如支链、催化剂、烯丙基、叔 Cl 原子、头-头结构、氢过氧化物、羰基和双键等基团, 我们称这些物质和基团为“结构缺陷”<sup>[6]</sup>, 正是由于他们的存在才导致了 PVC 光老化的产生。

PVC 膜材料在光照下, 会出现泛黄、表面龟裂、光泽消失、拉伸强度下降等的现象。这是因为 PVC 暴露在空气中会吸收阳光中的紫外线, 尤其是波长为 290-400nm 的紫外线, 会导致 PVC 薄膜中绝大多数化学键的断裂, 从而导致自由基的生成。而在 O<sub>2</sub> 存在的条件下, 自由基会引发自动氧化反应, 导致 PVC 的老化, 其反应机理<sup>[7, 8]</sup>如下:

引发阶段: 氢过氧化物 POOH/羰基化合物等自由基 → (P·、PO·、PO<sub>2</sub>·、HO·等);

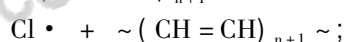
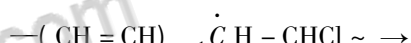
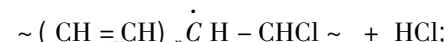
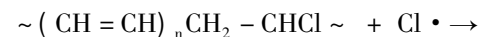
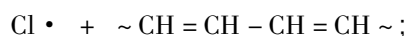
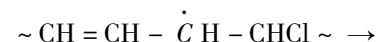
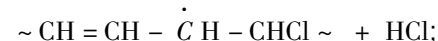
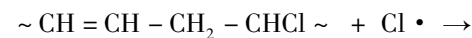
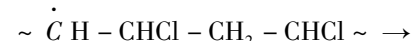
增长阶段: P· + O<sub>2</sub> → PO<sub>2</sub>·, PO<sub>2</sub>· + PH → POOH + P·;

链支化阶段: POOH → PO· + ·OH, POOH + PH → PO· + P· + H<sub>2</sub>O, 2POOH → PO· + PO<sub>2</sub>· + H<sub>2</sub>O, PO· + PH → POH + P·, HO· + PH → P· + H<sub>2</sub>O;

链终止阶段: 2P· → P-P, P· + PO<sub>2</sub>· →

POOP, 2PO<sub>2</sub>· → POOP + O<sub>2</sub>, 2PO<sub>2</sub>· → 非自由基 + O<sub>2</sub>。

链增长过程中生成的氢过氧化物会使反应自动加速。PVC 光老化过程中, 除发生自动氧化反应外, 还伴随着 HCl 的放出, 会导致共轭双键的形成, PVC 脱 Cl 的机理主要有自由基型机理和离子型机理, 目前, 比较认可的是自由基机理, 其反应机理<sup>[6, 8, 9]</sup>如下:



有学者<sup>[10, 11]</sup>研究发现脱去的 HCl 会进一步加速 PVC 的老化, 即产生自加速作用。反应继续下去, 不断脱去 HCl, 形成共轭多烯结构。随着序列中共轭双键数目的增加, 吸收光波的波长也越来越长。当共轭双键的数目达到 8 个或 8 个以上时, PVC 就会吸收可见光谱中的蓝光区, 从而使 PVC 发黄。

#### 1.1.2 热氧化

PVC 分子链上存在的非正常结构, 如: 支化、氯带烯丙基基团、含氧结构、端基、头-头结构、羰基烯丙基结构等在热的作用下不稳定, 生成自由基。在自由基的作用下, PVC 会发生链式脱 HCl 反应, 生成共轭多烯结构。在有氧存在时, PVC 中的自由基发生氧化反应, 自由基与氧反应生成过氧自由基, 后者夺取 PVC 大分子链上的氢原子转化为氢过氧化物, 氢过氧化物分解生成大分子烷氧自由基, 最终导致大分子链断裂。

#### 1.1.3 化学降解

化学降解即在化学介质作用下高分子材料的老化。目前 PVC 涂层膜结构材料大量进入建筑、化工等领域, 各种化学介质也会引起材料大分子链的结构变化、降解等, 使材料老化。酸对 PVC 的脱 HCl 有催化作用<sup>[12]</sup>, 重金属离子对 PVC 的分解也有催

化作用,二价或二价以上的重金属离子如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等都具有一定的氧化还原性,能与大分子氢过氧化物反应生成游离基,加速 PVC 分解。

### 1.2 织物老化

被覆织物的老化即纤维的老化,其老化过程遵循聚合物老化的一般过程,反应机理主要依纤维的种类而定。由光照引起的老化只发生在膜材料的表层,由于外层 PVC 薄膜的保护,内层纤维的光老化开始时比较缓慢,随着外层 PVC 薄膜的老化,光照穿过 PVC 薄膜照到织物上,内层纤维才逐渐开始老化。

作为膜结构材料基层织物的纤维主要有玻璃纤维、聚酯纤维(PET)和聚酰胺纤维(锦纶)<sup>[2,43]</sup>。

(1) 聚酯纤维在 360nm 波长时已开始吸收,当波长低于 320nm 时,吸收明显提高,而在 300nm 以下时,聚酯纤维对光的吸收更加明显。聚酯吸收光后,会引起光降解和光氧化。发生光氧化时,主要以断链为主。一氧化碳、二氧化碳和羧酸为光氧化的主要产物。光降解过程中生成的烷基自由基和羟基自由基反应生成的单羟基衍生物和双羟基衍生物是 PET 泛黄的原因。(2) 聚酰胺的耐光性和耐热性均较差。试验发现聚酰胺在 340nm 以上波长照射时,主要是通过激发聚酰胺链中的结构缺陷和杂质等来引发的;波长在 340nm 以下时,可以直接激发肽键而发生光氧化反应。在聚酰胺中生成的氢过氧化物不会引发新的氧化链,之后均裂成的羰基自由基和烷氧自由基发生反应生成亚酰胺和水。

## 2 老化试验方法及标准

为了掌握 PVC 膜材料的老化性能和准确预测其使用寿命,必须对其进行老化试验。目前评价 PVC 涂层膜材料的老化试验方法主要有两类:自然老化试验和人工加速老化试验<sup>[14-15]</sup>。

### 2.1 自然老化试验

自然老化试验是将试样按规定曝露于直接自然日光下或由玻璃板过滤后的太阳光下,或曝露于用会聚装置强化后的太阳光下,测定试样的物理、机械或其他性能的变化。该方法的优点是,能精确地反映膜材料真实的老化过程,是最重要和最可靠的试验方法,也是制定人工加速老化试验和推断使用寿命的依据。缺点是试验周期较长,费时费力,环境因素无法控制、试验结果重复性差、而且获得的试验数据也相对有限,不能快速对材料的老化性能做出评

价等。

为了在自然气候下缩短老化试验所需的时间,1934 年美国开发了跟踪太阳暴露架(EEK);后来又加上聚光镜,研制出 EMMA 试验机<sup>[15]</sup>;1960 年之后在 EMMA 的基础上增加喷水装置,成为可以跟踪太阳并强化光照、降雨及鼓风的典型的加速大气老化试验机(EMMA QUA)。NREL(美国国家可再生能源实验室)发明了一种紫外光收集装置<sup>[16]</sup>,这种装置能使在自然大气条件下照射到试样上的紫外光强度提高 50-100 倍,大大缩短了老化试验周期。

### 2.2 人工加速老化试验

人工加速老化试验主要是用人工的方法,以光照、温度、降雨或凝露、湿度这几种主要气候因素进行模拟大气环境条件或某种特定的环境条件,并强化某些因素,以期在短期内获得试验结果的方法。这种试验方法周期短,不受区域性气候的限制,试验条件的可控性强和再现性强。根据所选择的光源不同,目前主要有氙灯、荧光灯、碳弧灯 3 种类型的气候箱试验方式<sup>[17-19]</sup>。

碳弧灯气候箱是一种较古老的人工加速老化试验方法。碳弧灯分为封闭式碳弧灯和开放式碳弧灯两种,开放式碳弧灯比封闭式碳弧灯的光谱更接近太阳光的光谱,即开放式碳弧灯对太阳光的模拟程度比封闭式碳弧灯的较好,加速倍数介于氙灯和荧光紫外灯之间。但是,无论那种碳弧灯,其光谱与太阳光谱相差都很大。目前这种试验方法已逐渐被淘汰。

荧光紫外灯是波长为 254nm 的低压汞灯,由于加入磷共存物使转换成较长的波长,荧光紫外灯的能量分布取决于磷共存物产生的发射光谱和玻璃管的传扩。根据其特定光谱段的不同,荧光灯目前有两种类型,即荧光灯 UVA(UVA-340 和 UVA-351)与荧光灯 UVB(UVB-313 和 F40)。UVA-340 的短波辐射与 325nm 以下日光直射很相似;UVA-351 的短波光谱分布与透过窗玻璃的太阳光相似;UVB 灯的能量几乎全部集中在 280-360nm 之间,能量分布的波长范围比日光的要短,使用 UVB 灯进行加速老化试验时,所得到的被测材料老化数据经常与户外自然测试中的数据差异较大,这是因为这种光源的短波紫外线能量比例很大,缺少长波紫外线和可见光部分的能量。紫外荧光灯设备可通过控制亮/暗循环变化、温度、湿度和喷水的变化以及灯管的改变来模拟白天/黑夜、不同的温度、户内、户外等各种外界环境条件。荧光紫外灯对太

阳光紫外部分的模拟性比碳弧灯要好,但是人为增加了紫外部分的能量,因此,这种试验的加速倍率远远高于氙灯试验,但是在这种光源下材料的老化可能与“自然”测试中相差很大。

氙灯是一种精确的气体放电灯,它使用石英球罩密封和过滤技术,可以精确调节其光谱能量分布,模拟各种条件下的自然光。氙灯的光谱图与自然光的光谱图在紫外和可见光部分很相似,因此氙灯可以很好地模拟自然光。另外,通过不同的氙灯内外过滤管的组合,可以模拟不同条件下的太阳光,如室外、室内,而且可以通过改变氙灯的辐照度、辐

照量、温度、热周期、湿度、凝露、喷淋等条件,模拟不同的使用环境<sup>[17-20]</sup>。目前使用氙灯进行人工加速老化试验已成为一种首选的、通用的光老化试验方法。但是这种方法的加速倍率低,试验过程中发热厉害,需要冷却装置。

### 2.3 相关标准

现在还没有关于 PVC 涂层膜材料的老化标准,现在做的 PVC 膜材料的老化试验大都参照 PVC 塑料薄膜和涂层织物的老化相关标准进行,表 1 列出了 PVC 涂层膜材料老化可借鉴的部分国内外标准。

表 1 PVC 涂层膜材料老化可借鉴的国内外标准

Table. 1 Standards used on PVC-coated membrane material aging

试验方法	国别	标准号	标准名称	标准内容及特点
自然大气 暴露试验	中国	GB/T 20236-2006	非金属材料的聚光加速 户外暴露试验方法	该标准规定了利用菲涅尔反射系统进行户外加速暴露的试验方法,仅限于测量方法和过程
		GB-T 9276-1996	涂层自然气候暴露试验 方法	该标准规定了自然暴露试验的暴露场地、暴露架试验样板及试验步骤,适用于开放式自然暴露
	美国	ASTM D 4141-2007	涂层的黑箱和阳光集中暴 露处理用标准实施规程	该标准涉及涂层黑箱和阳光集中暴露试验的操作过程和测试方法
		ASTM D 5970-1996	暴露于室外的土工织物 损坏的标准实施规程	该标准规定了土工织物暴露于室外的操作规范,以及通过断裂强力的变化来评价老化情况
		ASTM G7-2005	非金属材料大气暴露试 验规程	该标准详细介绍了非金属材料直接暴露于大气环境中的操作规范
		ASTM G 24-1997	透过玻璃过滤的日光下 暴露的试验规程	该标准仅规定非金属材料在玻璃板后的耐光性的暴露试验方法和过程
人工加速 老化试验	国内	ASTM G 90-2010	使用增强自然光对非金 属材料进行加速老化的 操作规范	该标准详细介绍利用菲涅尔反射装置对非金属材料进行户外加速暴露的试验方法,仅限于收集、测量方法、过程的控制和暴露条件
		GB/T 24135-2009	橡胶或塑料涂覆织物加 速老化试验	该标准规定了四种评价涂覆织物耐加速老化性能的测试方法
	国外	FZ/T 75002-1993	涂层织物光加速老化试 验方法:氙灯法	该标准规定了涂层织物氙弧灯光加速老化试验方法,适用于各种涂层织物
		ASTM G 151-2009	在实验室光源加速试验 装置中曝光非金属材料 的标准实施规程	该标准适用于非金属材料暴露于实验室光源的加速老化试验。详细地描述了特定装置的特定试验程序
		ASTM G 152-2006	非金属材料曝光用开放 式碳弧灯仪器操作标准 规范	该标准适用于非金属材料在开放式碳弧灯光源下的操作层序和基本规则,并没有描述适合被测材料的最佳暴露条件
		ASTM G 153-2004	非金属材料曝光用封闭 式碳弧光仪器操作标准 规程	该标准介绍了非金属材料暴露于封闭式碳弧灯光源下的操作程序和基本规则,还规定了实验室水分的控制

(续表 1)

试验方法	国别	标准号	标准名称	标准内容及特点
		ASTM G 154 - 2006	非金属材料紫外线曝光用荧光灯设备使用惯例	该标准规定了非金属材料暴露于荧光灯紫外线下的基本操作规范
		ASTM G 155 - 2005	非金属材料曝光用氙弧光仪操作的标准规范	该标准介绍了非金属材料暴露于氙弧光源下的操作程序和基本规则,规定了试验室水分的控制,介绍了不同规格的氙弧灯和不同的过滤装置的组合
		ASTM D 4587 - 2005	涂料及相关涂层的荧光紫外线聚合曝光的标准实施规程	该标准涉及试验条件以及冷却设备的选择、试验结果的检测分析方法
		DIN EN12280.1 - 1998	橡胶或塑料涂层织物加速老化试验第 1 部分: 热老化	该标准规定了橡胶和涂层织物在热作用下老化的基本操作规范
		DIN EN12280.2 - 2002	橡胶和塑料涂层织物加速老化试验第 2 部分: 光和风化作用的物理老化	该标准规定了橡胶和涂层织物在光和风作用下老化的基本操作规范
		DIN EN12280.3 - 2002	塑料和橡胶涂层织物加速老化试验第 3 部分: 环境老化	该标准规定了橡胶和涂层织物在湿热环境下老化的基本操作规范
		BS 3424.12 - 1996	涂层织物试验第 12 部分: 加速老化试验	该标准阐述了通过加速老化实验来评价涂层织物抵抗老化性能的四方法

### 3 老化试验检测与分析方法

#### 3.1 测试指标及标准

高分子材料老化会引起材料内部结构的变化,结构的变化势必造成材料性质的改变,如外观、物理机械性质、光、电和化学性质等。在表征高分子材料

的老化程度时,应选取性能变化明显的指标。工程中常选用材料的机械性能的变化来评价材料老化性能,例如材料的拉伸性能、撕裂性能、粘结性能等,常用的指标有断裂应力、断裂伸长率、断裂伸长率保持率、冲击强度等<sup>[21-23]</sup>。一般认为指标下降到原先的 50% 即认为材料失效。膜材料性能的测试标准见表 2。

表 2 涂层织物性能测试标准

Table. 2 Standards for testing PVC-coated membrane material

国别	标准号	标准名称
中国	GB/T 3923.1 - 1997	纺织品、织物拉伸性能第 1 部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)
	GB/T 20027 - 2005	橡胶或塑料涂覆织物破裂强度的测定
	GB/T 12586 - 2003	橡胶或塑料涂覆织物耐屈挠破坏性的测定
	FZ/T 75008 - 1995	涂层织物缝孔撕破强度试验方法
	HG/T 2580 - 2008	橡胶或塑料涂覆织物拉伸强度和拉断伸长率的测定
	HG/T 2581.1 - 2009	橡胶或塑料涂覆织物耐撕裂性能的测定第 1 部分: 恒速撕裂法
	HG/T 2581.2 - 2009	橡胶或塑料涂覆织物耐撕裂性能的测定第 2 部分: 冲击摆锤法
美国	ASTM D 751 - 2006	涂层织物标准试验方法
	ASTM D 5035 - 2006	织物断裂应力和伸长的标准测试方法
	ASTM D 5587 - 2005	织物梯形法撕裂强度的标准测试方法
	ASTM E 313 - 2005	利用色坐标装置测量黄色指数和白度的标准测试方法
	ASTM D 5179 - 2002	用直接方法测量有机涂层与塑料结构之间粘结性的标准测试方法

(续表 2)

国 别	标 准 号	标 准 名 称
其 它	BS3424.5 - 1982	涂层织物撕破强力测试
	BS 3424.21 - 1993	涂层织物试验方法 21—伸长和拉伸永久变形的测定方法
	BS3424.5 - 1982	涂层织物撕破强力测试
	DIN EN 12332.1 - 1999	橡胶或塑料涂层织物顶破强力的测试第 1 部分: 钢球法
	DIN EN 12332.2 - 2003	橡胶或塑料涂层织物顶破强力的测试第 2 部分: 液压法

### 3.2 老化分析方法

#### 3.2.1 宏观分析方法

PVC 膜材料老化最明显而且最易观察到的现象是颜色的变化,即会出现发黄的现象,老化发黄的程度可以用“黄色指数”(Yellowness Index, YI)<sup>[24-25]</sup>来表征。黄色指数越大,老化程度越大。采用电脑测色配色仪可对材料的黄色指数进行测量。

PVC 膜材料老化降解过程中,材料表面会出现龟裂、粉化的现象,可以用电子显微镜对材料表面进行直接观察。

#### 3.2.2 微观分析方法

PVC 膜材料老化后,与原材料相比,PVC 分子结构的主要变化有:共轭双键的含量、羰基含量、氯

含量、分子量及分子量分布等。通过测定这些微观结构的变化情况可以反映材料的老化程度。

PVC 膜材料经老化,在宏观机械性能上表现为断裂强力、断裂伸长率和撕裂强度的下降。而宏观物理机械性能是由其微观结构决定的。因此,在研究材料的老化时,除了用一些宏观物理机械性能作为评价标准外,更应该采用一些微观分析方法来研究材料老化后微观结构的变化<sup>[5]</sup>。用于聚合物降解常用的微观分析方法有<sup>[26-27]</sup>:光谱分析法、核磁共振与电子顺磁共振波谱图法、气相色谱法、热解分析法、热分析、凝胶渗透色谱法和 X 射线光电子能谱分析法。表 3 列出了聚合物常用的微观分析方法。

表 3 聚合物微观分析方法

Table 3 Microscopic methods used on polymer analysis

分析方法	缩写	分析原理	应用场合	
光谱分析	紫外光谱法	UV	吸收紫外光能量,引起分子中电子能级的跃迁	对测定共轭结构很有利,是测定共轭双键结构的有效方法
	荧光光谱法	FS	被电磁辐射激发后,从最低单线激发态回到单线基态,发射荧光	可用于对聚合反应机理、聚合物的光降解与光稳定性的研究
	红外光谱法	IR	吸收红外光能量,引起具有偶极矩变化的分子的振动、转动能级跃迁	聚合物的鉴定、聚合物反应的研究、材料组成的研究
	拉曼光谱法	Ram	吸收光能后,引起具有极化率变化的分子振动,产生拉曼光谱	对具有对称中心的基团的对称振动具有活性
波谱分析	核磁共振波谱法	NMR	在外磁场中,具有磁矩的原子核,吸收射频的能量,产生核自旋能级的跃迁	应用于聚合物降解产物的检测和分析
	电子顺磁共振波谱法	ESR	在外磁场中,分子中未成对电子吸收射频能量,产生电子自旋能级跃迁	主要用来研究具有未成对的电子结构,特别适用于研究自由基引发降解的研究。
色谱法	气相色谱法	GC	样品中各组分在流动相(气体)和固定相之间,由于分配系数不同而分离	挥发性产物的测试
	质谱分析	MC	分子在真空中被电子轰击,形成离子,通过电磁场按不同 m/e 分配	测定化合物的分子量,化学结构和裂解规律
	裂解气相色谱分析	PGC	材料在一定条件下瞬间裂解,获得具有一定特征的碎片	推断聚合物的化学结构和几何构型

(续表 3)

	分析方法	缩写	分析原理	应用场合
热分析	示差扫描量热法	DSC	同一控温环境中,保持样品与参比物温差为零时所需能量随环境温度或时间的变化	测定聚合物热转变温度及各种热效应
	热重法	TG	在控温环境下,样品质量随温度或时间的变化	聚合物的失重温度和挥发性产物的测试
	凝胶渗透色谱法	GPC	样品通过多空凝胶柱时,按分子的流体力学体积不同进行分离,大分子先流出	测定聚合物的平均相对分子质量及其分布
	X 射线光电子能谱分析	XPS	用 X 射线照射聚合物,聚合物原子或分子的内层电子或价电子受激跃迁	检测聚合物中全部或大部分元素,还可以对同一种元素的不同价态进行定量分析

根据以上分析,用于分析材料老化的微观分析方法主要有:红外光谱法(IR)、紫外光谱法(UV)、X射线光电子能谱分析(XPS)、差示扫描量热法(DSC)、裂解气相色谱和质谱联用法(PGC-MS)和凝胶渗透色谱法(GPC)。

L. E. Pimentel Real 和 Ayako Torikai 等学者<sup>[28-29]</sup>对户外使用的 PVC 材料光氧老化后,进行 FTIR 分析,发现在  $1600 \sim 1680\text{cm}^{-1}$  和  $1650 \sim 1800\text{cm}^{-1}$  出有明显的吸收峰,这两个吸收峰分别对应于共轭双键和羰基的特征吸收峰,由此可推断老化过程中有羰基和共轭双键结构形成。进而可推断老化过程及机理。邱文灿<sup>[14]</sup>对在不同辐射强度下老化后的 PVC 膜材料进行紫外光谱分析发现,在  $300 \sim 700\text{nm}$  之间材料对紫外波长有吸收,且随着老化时间的增加,吸光度及吸收波长也逐渐增加,其原因是随着老化时间的增加,共轭双键结构逐渐变长,数量增多所致。研究表明,当共轭双键长度  $n$  为 4~10 时,结构所对应的紫外吸收波长分别为 304、334、364、390、410、428、447nm 附近。

L. E. Pimentel Real 等人<sup>[28]</sup>采用 XPS 分析了不同配方、经不同方法处理的 PVC 样品,经过热加工、人工老化以及自然老化后,用 Cl/C 来表征 HCl 脱去程度,用 O/C 表征氧化的程度,发现当前者减小时,后者增大。并且 Cl/C 越低,黄度指数越大(PVC 材料变黄是因为 C-Cl 断裂,主链脱去 HCl,生成共轭双键所致)。另外,Cl2p 光电子峰的两个分峰  $199.9\text{eV}$  (C-Cl 上的氯)和  $198.3\text{eV}$  (Cl-)强度也变化,前者减小,后者增大。这说明在加工和老化过程中,不断有 HCl 脱去,生成的共轭双键又不断被氧化。

文献<sup>[30]</sup>采用 GPC 对自然条件下和热条件下老化后的 PVC 分子量进行测试,发现随着老化时间的增加,材料的分子量略有减小,但是变化不明显。可

能是由于 PVC 材料内含有炭黑的缘故。

## 4 寿命预测

科研人员开发一种新产品或者客户得到一种新产品,最想知道的是它的使用寿命是多久。企业多数情况下都是通过试验周期短的人工加速老化试验来对材料的使用寿命进行预测<sup>[31]</sup>,要想知道材料在实际使用条件下的寿命,需要了解人工加速老化试验和自然老化试验之间的关系,这就引出了人工加速老化试验结果与自然老化试验结果之间的相关性问题。

### 4.1 老化相关性

相关性狭义的表达为:同样使材料性能发生相同变化时,自然老化所用的时间与人工加速老化所用的时间之比<sup>[32]</sup>。事实上,我们所关注的自然曝露试验老化和人工加速老化试验之间相关性,应该是次序的相关性<sup>[18]</sup>,可以被定义为使用某种人工环境方法得出的结果与实际环境或使用环境效果趋同的能力,即材料在自然老化和人工加速老化测试中有同样的气候稳定性,而不是找一个换算系数,并将它乘以人工加速老化测试的时间来计算自然曝露使用年限。

#### 4.1.1 影响老化相关性的因素

关于材料自然老化试验和人工加速老化试验之间的相关性,目前还没有公认的方法和标准。一方面是因为自然气候的环境条件错综复杂,而人工模拟气候的试验是可控的,不受环境因素的影响,其模拟的可靠性和随机性也存在一些问题<sup>[33]</sup>。另一方面,不同材料甚至同种材料不同配方的自然老化试验和人工加速老化试验之间的相关性也是不相同的。

影响老化相关性的因素有很多,归纳起来可以

分为两方面:一方面是人工加速老化试验装置对自然环境的模拟程度,可以说模拟程度的好坏,决定着相关性的优劣;另一方面是选择以及测定的表征老化程度的性能指标,各种材料均有多项性能检测项目,不仅不同材料的相同性能其加速效果不同,

相同材料的不同性能在试验过程中也有不同的变化规律,据此得到的自然老化和人工加速老化的推算关系也会出现不一致。表 4<sup>[32]</sup>列出了降低相关性的因素。

表 4 降低相关性的因素

Table. 4 Factors decreasing the correction

相关性差的原因	误解	实际原因
短波光源(太阳光谱外)	短波光源具有更高的能量,能使材料更快的老化	短波光辐射具有的高能量使材料产生非自然发生的化学变化
连续曝晒	曝晒时间越长,试验周期越短	某些材料的化学反应过程需要“间歇期”。因为自然的室外暴露总会有“暗周期”,所以人工气候老化仪器也应模拟这一现象。
光强度高(特别是在光源)	以高强度的光照射试样是加速老化的唯一途径	在高强度辐射环境中某些光化学反应会改变。
深、浅颜色试样之间的温度差异	因为紫外辐射式老化过程中最重要的因素,所以气候老化测试有这个因素即可	人工辐射光源与自然日光产生的光谱能不同,以致在不同颜色和结构的材料之间产生不真实的温差。
没有温度循环	如果试样始终保持高温,老化过程会加快	自然界的温度循环通常会使材料伸张和收缩,从而产生物理变化。
非自然状况的潮湿程度	试样处于高湿环境中会增加老化程度	对水的吸收/释放循环过程会使试样受力,实际上与在饱和环境中相比会更加(真实地)促进老化。
试样的异常高温	高温可以使老化速度加快	曝晒时不真实的温度会导致不同类型的材料老化,与实际的室外曝晒没有可比性。
缺少污染物或其他生物因素	因为这些是次要因素,不必考虑	实验室的气候老化仪器很少用于再现污染物和其他生物因素的作用,但是它的的确是自然环境过程中的一部分,而且我们必须记住它们可能就是降低相关性的一个原因。

因此,要确保人工加速老化试验结果与自然老化试验结果之间具有良好的相关性,就必须解决两个基本问题<sup>[34]</sup>:尽可能准确地决定各种暴露试验条件;选择及测定有代表性的适于作比较的性能指标。Luis 和 Jean - Luc 等学者<sup>[30, 33-36]</sup>通过对 PVC 的自然老化和人工加速老化的对比研究,发现在人工加速老化时,光源交替照射试样,即照射一段时间,然后关闭一段时间,并且循环性地给水,以最大限度地模仿自然环境下的气候条件,得出的老化结果与自然老化的结果相关性较好。

#### 4.2 寿命预测方法

关于材料的寿命预测,国内外有关学者提出了各式各样的预测方法和数学模型。

最初的预测方法是以时间为表征指标,即确定一个时间变换系数<sup>[5, 37]</sup>,其定义为大气老化和人工气候老化在材料某一性能上达到预设值时所需的时

间之比。在此基础上,又产生了其它一些以时间为表征的方法,如速率变换方法,即人工气候老化和大气老化分别在给定的时间内,两者性能变化速率之比;有效时间变换方法,即人工气候老化和大气老化在性能达到某一规定值时所需的有效时间之比。由于时间变换系数由试验确定,受试验条件的影响比较大,即使在试验范围内人工气候试验和大气老化试验的相关性很好,也不能保证实际寿命预测的准确性。在时间变化系数方法的基础上又发展了太阳小时变换系数的方法,即在所确定的材料性能达到某一规定值的时间内,大气老化达到一定能量值的日照小时数与人工加速老化的光照小时数之比。叶苑彬、乔致雯等学者提出的数学模型<sup>[21, 38]</sup>就是基于这样的方法提出的。

后来又提出能量等值方法,就是根据人工加速老化试验和大气老化试验中所接受的辐射能量相等



的原则,通过人工加速老化试验来统计材料某机械性能达到规定值时所接受的辐射能量总和,再结合实际使用场所的天气资料,通过外推法来预测材料在自然条件下性能达到该规定值所需的时间。最具代表性的莫过于 Bunsen 和 Roscoe 在 1859 年首次提出的互易定律(reciprocity law)<sup>[39]</sup>。他们的研究结论指出所有的光化学反应机理只与总吸收能量有关,而与决定总吸收能的两个因素辐射强度  $I$  和照射时间  $t$  无关,并提出了互易定律的形式:

$$It = \text{常数}$$

即当  $It$  的值一定时,不同辐射强度下材料老化的效果是一致的。通过测量实验室光源的辐射强度和外界大气条件的辐射强度及实验室条件下的寿命,就可以推断材料在大气环境下的使用寿命。自互易定律提出以来,不少学者都对其实用性进行了研究。有的支持此观点,有的不支持。Diepens 等<sup>[40]</sup>学者研究了光照强度对双酚 A 碳酸酯老化的影响,试验结果发现光照强度对其老化机理没有影响。

Chin. Joannie 等<sup>[41]</sup>学者对聚丙烯酸-三聚氰胺涂层在六种不同紫外辐射强度( $36\text{W}/\text{m}^2 \sim 322\text{W}/\text{m}^2$ )下的试样进行照射,并用红外光谱(FTIR)和紫外光谱(UV)检测材料发生的化学变化,发现不同辐射强度下,试样具有不同的老化机理(包括键的断裂、氧化和失重)。杨旭东等<sup>[23]</sup>学者研究也发现,当作用在聚丙烯上的紫外线强度不同时,即使积累紫外线辐射强度相同,聚丙烯长丝的老化性能也存在差异。而较低的紫外线辐射强度的人工加速老化与自然老化的相关性较好,较高的紫外线辐射强度的人工加速老化与自然老化的相关性较差。邱文灿等学者对 PVC 膜材料的老化研究发现,在不同辐射强度紫外光照射下,试样光氧老化的反应速度与辐射强度不成正比,试样所受到的累积紫外线辐射能相同时光氧老化程度不一致,所以简单的互易定律不能准确地应用于 PVC 材料的寿命预测<sup>[24]</sup>。大量的研究发现在某些试验中存在互易定律失效的情况,为了弥补互易定律的不足,天文学家 Schwarzschild 将互易定律进行了修改,得出 Schwarzschild 定律,即

$$I^p t = \text{常数或 } It^p = \text{常数}$$

式中  $p$  为常数,它的取值因材料或试验条件的不同而不同。当  $p=1$  时, Schwarzschild 定律与互易定律是相同的。因此 Schwarzschild 定律是互易定律的普遍化。

黄伟、黄大明和姚起洪<sup>[42]</sup>学者在研究塑料老化性能时,提出了利用人工神经网络方法对塑料自然老化性能时间序列进行预测的新方法,并建立了计算模型,在此基础上本方法也可对塑料使用寿命进行预测,实例计算证实了这种方法的有效性。该方法的优点是需要的试验数据较少,同时也可对统计规律不明显的试验数据进行处理。

最近有学者<sup>[43]</sup>提出利用计算机程序模拟老化试验,这样可以在很短时间内完成对老化过程的模拟,并且相关性也较高。但前提是需要掌握材料的老化影响因素,老化机理及老化动力学过程。

## 5 总 结

(1) 影响 PVC 膜材料老化的原因有很多,其中光照是最主要的影响因素。科研人员在实验室针对 PVC 材料进行了大量老化研究,建立了一般的光氧老化反应机理。

(2) 我国对膜结构材料的应用较晚,到目前为止还没有建立膜结构材料的老化试验国家标准。因此,在进行 PVC 涂层膜材料的老化试验时,只能借鉴一些相关标准或他国标准。

(3) 增强人工加速老化试验对大气环境的模拟性和选择合适的性能指标,可提高人工加速老化试验和自然大气老化试验结果间的相关性。

(4) 用于 PVC 涂层膜结构材料的老化研究的光源有很多,而各种光源各有优缺点,因此建立各种光源间的相关性是必要的,但这方面的研究工作目前还不足。

## 参考文献

- [1] 易洪雷,丁辛,陈守辉. PES/PVC 膜材料拉伸性能的各向异性及破坏准则[J]. 复合材料学报 2005, 22(6): 98-102.
- [2] 齐藤嘉仁,唐泽靖子. 膜结构的现状与展望[J]. 建筑学报 2001(6): 62-64.
- [3] 邹宗勇,韩建,刘杭锋,等. PVC 建筑膜材拉伸异向性能研究[J]. 浙江理工大学学报 2010, 27(2): 186-190.
- [4] 张如意. 聚氯乙烯塑料制品的老化机理和防老化机理[J]. 焦作工学院学报, 1996, (6): 89-94.
- [5] 杨旭东,丁辛. 土工合成材料的老化性能研究

- [J]. 合成材料老化与应用, 2001, (2): 34 - 39.
- [6] 叶苑栲. 聚合物防老化手册 [M]. 化学工业出版社, 1999: 166 - 168.
- [7] 史悠彰. 聚氯乙烯高分子化学的理论与实践 [M]. 浙江科学技术出版社, 1988, 10: 187 - 198.
- [8] 马文杰, 黄子铮. 聚氯乙烯的降解与稳定 [M], 化学出版社, 1985, 1: 48.
- [9] 刘恒. PVC 脱 HCl 制类聚乙炔导电聚合物研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 1996, (2): 14 - 29.
- [10] FISCH MH, BACALOGLU R. Mechanism of poly(vinyl chloride) stabilization [J]. Plast Rubber Compos, 1999, 28(3): 119 - 224.
- [11] ROGESTEDT M, HJERTBERG T. Structure and degradation of commercial poly(vinyl chloride) obtained at different temperatures [J]. Macromolecules, 1993, 26(1): 60 - 64.
- [12] 刘景军, 李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展 [J]. 高分子通报, 2005, (3): 62 - 69.
- [13] VON ARNIM V, ERNST M, GUNDISCH W, et al. Aging of coated technical textiles with top-coat lacquering [J]. Technische-Textilien, 2002, 45(2): 71 - 73.
- [14] 邱文灿, 杨旭东, 丁辛. PVC 涂层膜材料老化性能研究的进展 [J]. 产业用纺织品, 2009, (10): 6 - 13.
- [15] 王俊, 揭敢新. 高聚物的老化试验 [J]. 装备环境工程, 2005, 2(3): 47 - 53.
- [16] GARY JORGENSEN, CARL BINGHAM. Use of uniform distributed concentrated sunlight for highly accelerated testing of coating [C]. Service Life Prediction -Methodology and Metrologies, 2002: 100 - 118.
- [17] Partrick J Brennan 张恒(译). 人工加速老化测试-氙灯试验箱 [J]. 装备环境工程, 2005, 2(4): 88 - 93.
- [18] 王玲. 人工加速老化试验方法评述 [J]. 涂料工业, 2005, 35(4): 51 - 55.
- [19] 王春川. 人工加速光老化试验方法综述 [J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2009, 27(1): 65 - 69.
- [20] 白颖, 李建伟. PVC 异型材的耐候性试验方法 [J]. 新型建筑材料, 2008(2): 61 - 63.
- [21] 叶苑栲, 乔致雯, 杨颜谭. 聚丙烯自然和人工气候老化的相互关系 [J]. 合成材料老化与应用, 1994, (3): 9 - 16.
- [22] 邱文灿. PVC 涂层膜材料的光氧老化性能 [D]. 上海: 东华大学, 2009: 1 - 46.
- [23] 杨旭东, 邱文灿, 丁辛. 紫外线辐射强度对聚丙烯长丝光氧老化的影响 [J]. 纺织学报, 2009, 30(8): 8 - 12.
- [24] 邱文灿, 杨旭东, 丁辛. PVC 膜材料的光氧老化性能 [J]. 纺织学报, 2010, 31(12): 33 - 38.
- [25] LUIS P R. Artificial accelerated weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor application: the evolution of the mechanical and molecular properties [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82: 235 - 243.
- [26] 杨睿, 周啸, 罗传秋. 聚合物近代仪器分析 [M]. 清华大学出版社, 2010.
- [27] 杜希文, 原续波. 材料分析方法 [M]. 北京: 天津大学出版社, 2006.
- [28] REAL L P, FERRARIA A M. Comparison of different photo-oxidation conditions of poly(vinyl chloride) for outdoor applications [J]. Polymer Testing, 2008, 27: 743 - 751.
- [29] TORIKIA A, HASEGAWA A. Accelerated photodegradation of poly(vinyl chloride) [J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 63: 441 - 445.
- [30] MIKIYA ITO, KAZUKIYO NAGAI. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(2): 260 - 270.
- [31] WILLIAM Q, MEEKER, LUIS A, et al. Using Accelerated Tests to Predict Service Life in Highly Variable Environment [C]. Service Life Prediction -Methodology and Metrologies, 2002: 396 - 413.
- [32] WYPYCH G. 加速老化的相关性与使用寿命预测 [J]. 环境技术, 2001, (4): 23 - 26.
- [33] 朱坚莺. 化学建材的自然老化与人工气候老

- 化及其相关性 [J]. 化学建材, 2001, (5): 23 - 25.
- [34] 曾漓强. 塑料自然老化与人工老化之间的相关性(文献综述) [J]. 合成材料老化与应用, 1995, (1): 13 - 22.
- [35] REAL L P, ROCHA A P, GARDETIE J L. Artificial accelerated weathering of poly (vinyl chloride) for outdoor applications: the evolution of the mechanical and molecular properties [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82(2): 235 - 243.
- [36] REAL L P, FERRARIA A M, REGO A B. The influence of weathering conditions on the properties of poly(vinyl chloride) for outdoor applications. An analytical study using surface analysis techniques [J]. Polymer Testing, 2007, 26(1): 77 - 87.
- [37] 刘冠文, 苏仕琼. 塑料人工气候老化试验 [J]. 合成材料老化与应用, 2007, 36(2): 35 - 39.
- [38] 叶苑栲. 聚丙烯在不同气候区域的大气老化相关性 [J]. 合成材料老化与应用, 1991, (4): 18 - 22.
- [39] JONATHAN W, MARTIN, JOANNIE W, et al. Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review [J]. Progress in Organic Coating, 2003, 47(34): 292 - 311.
- [40] DIEPENS M, GIJSMAN P. Influence of light intensity on the photodegradation of bisphenol A polycarbonate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(1): 34 - 38.
- [41] JOANNIE C, TINH N, ERIC B, et al. Validation of the reciprocity law for coating photodegradation [J]. Journal of Coatings Technology Research, 2005, 2(7): 499 - 508.
- [42] 黄伟, 黄大明, 姚起洪. 塑料老化性能及使用寿命预测的新方法 [J]. 中国塑料, 2003, 17(6): 56 - 58.
- [43] DICKENS B. Computer Programs for Nearly Real-Time Estimation of Photolytic and Hydrolytic Degradation in Thin Transparent Films [C]. Service Life Prediction - Methodology and Metrologies, 2000: 414 - 436.

~~~~~  
 (上接第 43 页)

- [4] 孙大权, 吕伟民. 苯乙烯丁二烯嵌段共聚物改性沥青热储存稳定性 [J]. 同济大学学报, 2002, (09): 1064 - 1067.
- [5] 朱梦良, 何立平. 高温储存时 SBS 改性沥青性能的衰变 [J]. 湖南交通科技, 2002, (04): 39 - 41.
- [6] 邹异红, 陈守明, 陈伟三. 棒状薄层色谱分析仪检测沥青四组分试验方法研究 [J]. 石油沥青, 2009, 23(6): 17 - 21.
- [7] 交通部公路科学研究所. 公路沥青路面施工技术规范 (JTJ F40 - 2004) [M]. 北京: 人民交通出版社, 2004.
- [8] 交通部公路科学研究所. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程 (JTJ 052 - 2000) [M]. 北京: 人民交通出版社, 2000.
- [9] 王涛, 才洪美, 张玉贞. SBS 改性沥青机理研究 [J]. 石油沥青, 2008, 22(6): 10 - 14

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [PVC涂层膜材料老化性能研究的进展](#)
2. [富氧膜材料的研究进展与应用](#)
3. [无机-有机复合膜的研究进展](#)
4. [血液透析器膜材料研究进展](#)
5. [不同光源条件下PVC涂层膜材料的光氧老化性能](#)
6. [PVC膜材料的光氧老化性能](#)
7. [方平组织PVC涂层膜材料的塑性变形性能](#)
8. [分离膜材料和膜制备技术的研究进展](#)
9. [多孔分离膜材料改性研究进展](#)
10. [PVC涂层膜材料老化研究进展](#)